SYNTHESE VON α,ω-DIPHENYL-POLYCHLOR-POLYENEN.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

zu Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Wilhelm Eisenmann

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. A. Roedig

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F.G. Fischer

Würzburg 1956

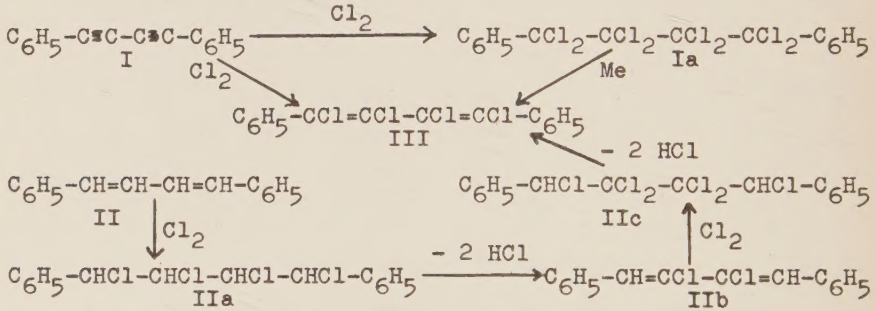
Tag der mündl. Prüfung:
27. Febr. 1956

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Zusammenfassender Auszug.

Im Gegensatz zu den Diphenylpolyenen scheint bei Polychlorpolyenen das Maximum der Lichtabsorption infolge sterischer Hinderung der Konjugation von der Zahl der Doppelbindungen nahezu unabhängig und lediglich die Intensität der Absorption davon beeinflußt zu sein. Da dieser Effekt der sterischen Mesomeriehinderung besonders deutlich bei den Diphenyl-polychlor-polyenen hervortreten sollte, war deren Synthese Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Für die Darstellung des α,ω-Diphenyl-tetrachlor-butadiens (III) kommen als Ausgangsmaterial entweder das Diphenyl-diacetylen (I) oder das Diphenyl-butadien (II) selbst, entsprechend dem folgenden Reaktionsschema in Frage:



Als Anhaltspunkte für den Reaktionsweg I→Ia→III finden sich in der Literatur Hinweise über die Bromierung [1),2)] und Jodierung [3)] des Diphenyl-diacetylens, wobei ein Gemisch stereoisomerer Diphenyl-tetrabrom-butadiene bzw. Diphenyl-tetrajod-butadien erhalten wurde. Wir hofften in analoger Weise durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Diphenyl-diacetylen zum Diphenyl-tetrachlor-butadien zu gelangen.

---

1) F. Straus, A. 342, 190-265 (1905)
2) A.F. Holleman, B. 20, 3082 (1887)
3) A. Peratoner, G. 22/II, 91 (1892)

Das in sehr geringer Ausbeute erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich jedoch als Diphenyl-oktachlor-butan (Ia). Außerdem wurde bei dieser Reaktion eine Zyklisierung festgestellt, eine Beobachtung, die bereits F. STRAUS [1] bei der Bromierung des Diphenyl-diacetylens machte.

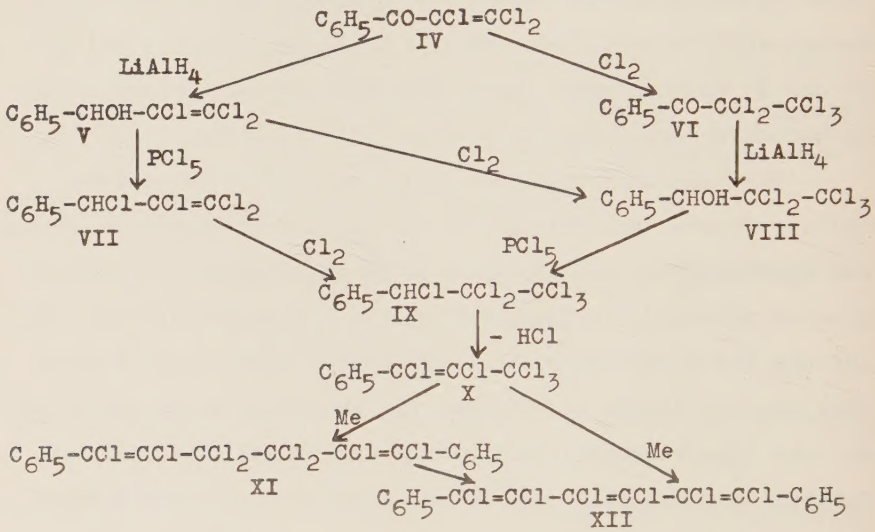
Nun wurde die Synthese des Diphenyl-tetrachlor-butadiens auf dem sehr umständlichen Weg II⟶IIa⟶IIb⟶IIc⟶III zu erreichen versucht. Aus dem bei der Chlorierung von II erhaltenen Isomerengemisch, gelang es, drei der stereoisomeren Diphenyl-tetrachlor-butane (IIa) zu isolieren, die wir mit α-, ß- und γ- bezeichneten. Durch Reduktion des α-Isomeren wurde hochschmelzendes Diphenyl-butadien (II) zurückgebildet.

Die Dehydrochlorierung zu Diphenyl-dichlor-butadien (IIb) erfolgte nach Abtrennung von α-Diphenyl-tetrachlor-butan und Reinigung des verbliebenen Isomerengemisches mit methanolischer Kalilauge in Azetonlösung. Es ist wahrscheinlich, daß infolge der Induktionswirkung der beiden Phenylkerne bevorzugt die Chloratome in 1,4-Stellung aktiviert sind, sodaß dem bei der Chlorwasserstoffabspaltung erhaltenem einheitlichen Chlorkohlenwasserstoff die Formel eines 1,4-Diphenyl-2,3-dichlor-butadiens zukommt.

Die nachfolgende Chloranlagerung an Diphenyl-dichlor-butadien (IIb) führte zu einem Diphenyl-hexachlor-butan (IIc). Versuche, auf Grund der beiden strukturell gleichartigen asymmetrischen C-Atome des Diphenyl-hexachlor-butans, ein zweites Isomeres zu isolieren, wurden nicht unternommen.

Die Dehydrochlorierung wurde wiederum mit methanolischer Kalilauge in Azetonlösung durchgeführt und lieferte in guter Ausbeute einheitliches, f a r b l o s e s Diphenyl-tetrachlor-butadien (III).

Die Darstellung der beiden nächst höheren homologen Verbindungen wurde zunächst in analoger Weise in Angriff genommen. Bedingt durch die große Anzahl der stereoisomeren Chlorierungsprodukte konnte jedoch nur e i n Diphenyl-hexachlorhexan und e i n Diphenyl-oktachlor-oktan rein gewonnen werden, nämlich das jeweils am schwersten lösliche Isomere. Dagegen schien der folgende Syntheseweg für das Diphenyl-hexachlor-hexatrien (XII) im Bereich des Möglichen zu liegen:



Um vom Trichlor-vinyl-phenyl-keton [4] aus zum Pentachlor-äthyl-phenyl-carbinol zu kommen, sind prinzipiell die beiden Wege IV → VI → VIII und IV → V → VIII gangbar. Die Chlorierung des Trichlor-vinyl-phenyl-ketons (IV) ist bereits in der Literatur [4] beschrieben. Die nachfolgende Reduktion zum Pentachlor-äthyl-phenyl-carbinol (VIII) wurde mit Lithium-aluminium-hydrid in absoluter ätherischer Lösung durchgeführt.

Dem zweiten Reaktionsweg folgend wurde nach der glei-

4) J. Boeseken und P. Dujardin, Rec. 32, 103 (1913)

chen Methode Trichlor-vinyl-phenyl-keton (IV) zu Trichlor-vinyl-phenyl-carbinol (V) reduziert und in das flüssige Carbinol bis zur Erstarrung des Reaktionsproduktes Chlorgas eingeleitet, wobei ebenfalls VIII resultierte.

Die Behandlung von Perchlor-äthyl-phenyl-carbinol (VIII) mit Phosphorpentachlorid lieferte in guter Ausbeute Phenyl-hexachlor-propan (IX). Dieselbe Verbindung wurde auch von Trichlor-vinyl-phenyl-carbinol (V) ausgehend erhalten, wobei dessen Umsatz mit Phosphorpentachlorid ebenfalls in guter Ausbeute zu Phenyl-tetrachlor-propylen (VII) führte. Die anschließende Chlorierung ergab dann wiederum Phenyl-hexachlor-propan (IX). Diese Verbindung wurde in kalter azetonischer Lösung mit der für die Abspaltung von einem Mol Chlorwasserstoff berechneten Menge methanolischer Kalilauge versetzt, wobei Phenyl-pentachlor-propylen (X) entstand, ein Chlorkohlenwasserstoff, der in naher Parallele zu Hexachlor-propylen steht. Hier wie dort ist die endständige Trichlormethylgruppe durch eine benachbarte Doppelbindung aktiviert. Daher sollte eine aufbauende Dechlorierung mittels Aluminium in Äther bzw. Kupferpulver möglich sein. Es wurde gefunden, daß sich diese aufbauende Enthalogenierung am besten mit Kupfer in 80%iger methanolischer Lösung bei Temperaturen von 31-34° verwirklichen läßt. Dabei wurde ausgehend von 20 g Phenyl-pentachlor-propylen (X) 1,6-2,0 g einer Verbindung $C_{18}H_{10}Cl_8$ erhalten, in der man mit Recht das α,ω-Diphenyl-oktachlor-hexadien (XI) vermuten könnte. Jedoch gibt zu denken, daß derartige Reaktionen bei Polychlorverbindungen leicht mit sekundären Ringschlüssen verbunden sind, sodaß man also insofern dem $C_{18}H_{10}Cl_8$ nicht mit absoluter Sicherheit die Konstitution XI zusprechen kann.

Durch Erhitzen dieser Verbindung in Benzin (Kp. 130-170°) wurde in nicht einwandfrei zu reproduzierender Weise eine Substanz der Summenformel $C_{18}H_{10}Cl_6$ erhalten, die wir als α-$C_{18}H_{10}Cl_6$ bezeichnen wollen, für die aus Analogiegründen [5] ein Ringschluß sehr im Bereich des Wahrscheinlichen liegt. Um eine Dechlorierung des $C_{18}H_{10}Cl_8$ dennoch unter möglichster Vermeidung eines Ringschlusses zu erreichen, wurde mit Ätzkali in Azeton [6] gearbeitet. Aus dem Reaktionsprodukt, das einen Schmelzbereich von 124-150° aufwies, gelang es, infolge seiner Schwerlöslichkeit in Azeton, ein mit dem α-Isomeren nicht identisches ß-$C_{18}H_{10}Cl_6$ vom Schmelzpunkt 170° zu isolieren. Wohl verkleinerte sich hierdurch der Schmelzbereich des verbliebenen Isomerengemisches auf 122-133°, jedoch glückte die weitere Auftrennung nicht. Ob nun in dem ß-$C_{18}H_{10}Cl_6$ das gesuchte α,ω-Diphenyl-hexachlor-hexatrien vorliegt, konnte nicht mit Gewißheit entschieden werden.

Um Trichlor-vinyl-phenyl-keton [4] in guter Ausbeute zu erhalten, muß unter gemäßigten Bedingungen gearbeitet werden. Gibt man zu molaren Mengen Trichlor-acrylsäure-chlorid und Aluminiumchlorid die etwa 1,5 fache molare Menge Benzol sehr schnell hinzu, so entsteht in stürmischer Reaktion neben dem gewünschten Keton 1,2-Dichlorindenon. Durch langsames Erhitzen von Trichlor-vinyl-phenyl-keton mit der äquimolaren Menge Aluminiumchlorid auf 110-120° erhielt diese Beobachtung präparative Bedeutung zur Darstellung von Dichlor-indenon. Die leichte Zugänglichkeit des Ketons gab Veranlassung zu weiterer Beschäftigung mit dieser Verbindung. So gelang die Reduktion zum farblosen Dichlor-indenol mittels

---

5) H.J. Prins, Rec. 68, 419 (1949)
6) A. Roedig, G. Voss und E. Kuchinke, A. 580, 24 (1953)

Lithium-aluminium-hydrid in guter Ausbeute. Versuche, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Tetrachlor-inden darzustellen, lieferten überraschenderweise Tetrachlor-hydrindon. Auch die vom Phenyl-pentachlor-propylen ausgehende innere Friedel-Craft'sche Synthese führte nicht zum Tetrachlor-inden, sondern ergab, wenn auch in schlechter Ausbeute, Dichlorindenon, das als Tetrachlor-hydrindon charakterisiert wurde.

Der Vergleich der UV-Absorptionsspektren des Diphenyltetrachlor-butadiens und des Diphenyl-hexachlor-hexatriens (ß-$C_{18}H_{10}Cl_6$) mit den Spektren des Perchlor-butadiens und der beiden stereoisomeren Perchlor-hexatriene zeigt eine weitgehende Übereinstimmung, die sich in dem abgeflachten nur sehr schwache Maxima aufweisenden Kurvenverlauf ausdrückt. Die typischen, wohl ausgeprägten Maxima, wie man sie bei den Spektren echter Polyene antrifft, sind verschwunden, bzw. nur noch schwach angedeutet. Auch ist die Gesamtabsorption bzw. die relative Lage der Maxima kurzwelliger und es scheint die Rotverschiebung beim Übergang vom Diphenyl-tetrachlorbutadien zum Diphenyl-hexachlor-hexatrien zu fehlen, woraus sich Anhaltspunkte für die These ergeben, daß höhere Diphenylperchlor-polyene aller Voraussicht nach ebenfalls farblos sind.

Wiewohl für das als Diphenyl-hexachlor-hexatrien bezeichnete ß-$C_{18}H_{10}Cl_6$ noch kein Konstitutionsbeweis vorliegt, paßt sich das Spektrum jedoch dem des Diphenyl-tetrachlorbutadiens sowie denen des Perchlor-butadiens und der beiden Perchlor-hexatriene so gut an, daß die getroffene Konstitutionszuordnung als wahrscheinlich richtig bezeichnet werden darf.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG KOLOFFSTEINSTR. 5